

⑫ 公開特許公報(A) 平3-105894

⑤ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)5月2日

H 05 B 33/14

6649-3K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 薄膜EL素子

⑰ 特 願 平1-242054

⑱ 出 願 平1(1989)9月20日

⑲ 発 明 者 阿 部 良 夫 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 鬼 沢 賢 一 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 中 山 隆 博 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 橋 本 健 一 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑰ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑱ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜EL素子

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも一方が透明な二つの電極間に、有機発光層を備えた薄膜EL素子において、

前記有機発光層が感光性をもつことを特徴とする薄膜EL素子。

2. 前記有機発光層は、橋かけ硬化したアモルファス膜であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜EL素子。

3. 発光波長の異なる発光層が基板面上の異なる位置に形成され、二色以上に多色表示できることを特徴とする請求項1または2に記載の薄膜EL素子。

4. 請求項1, 2または3に記載の薄膜EL素子を用いたELディスプレイ、及び、前記ELディスプレイを表示部に用いた装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は薄膜EL素子に係り、特に、低駆動電圧、マルチカラー化に好適な有機薄膜EL素子の構造及び発光層材料に関する。

〔従来の技術〕

従来の薄膜EL素子は、ZnS母体中に発光中心としてMn、あるいは、希土類元素を添加した発光層を絶縁層で挟んだ、二重絶縁構造からなっており、高輝度、長寿命が得られているが、駆動電圧が200V程度と高いという問題があった。(日経エレクトロニクス1981, 11, 9 No. 277 p. 86(1981)に記載)

低駆動電圧の薄膜EL素子として、蛍光性の有機薄膜と正孔伝導性の有機薄膜を積層した構造の有機薄膜EL素子が、特開昭57-51781号公報及び、アブライド・フィジックス・レター, 51, 913頁(1987)(Appl. Phys. Lett., 51, p. 913(1987)に記載されている。このタイプの薄膜EL素子は電極から注入された電子と正孔が再結合することによって発光し、駆動電圧10V程度で1000cd/m以上の高輝度が得られてい

る。また、発光層材料として、アントラセン、コロネン、ペリレンを用いることで、それぞれ青、緑、オレンジの発光色が得られることがジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス 27, L 269 頁 (1988年) (Jpn. J. Appl. Phys., 27, p. L269 (1988)) に報告されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記従来技術は、EL素子のマルチカラー化に必要である発光層のパターニングについての考慮がなされておらず、単色表示しかできなかった。

本発明の目的は、発光層のパターニング方法を提供し、さらに、マルチカラーEL素子を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、発光層材料に感光性化合物を用いて、発光層をフォトリソプロセスにより、直接、パターニングした。また、マルチカラー表示させるため、発光色の異なる発光層を平面上の異なる位置に形成したものである。

できる。

〔実施例〕

以下、本発明の一実施例を第1図により説明する。ガラス基板1上に、陽極2としてITO (Indium-Tin Oxide) 膜をスパッタリング法により形成した。次に、正孔注入層3としてフタロシアンを蒸着法により約 $0.1\mu\text{m}$ の膜厚に形成した。この上に、紫外線照射により橋かけ反応を生じるポリビニルアルコールとテトラゾニウム塩に蛍光性化合物であるローダミンBを混合した水溶液をスピンコーティングにより塗布し、約 $0.1\mu\text{m}$ の厚さに感光性の発光層を形成する。ネガマスクを通して紫外線照射すると、露光部ではポリビニルアルコールとジアゾニウム塩との反応により橋かけが応じて硬化する。非露光部は水洗により除去され、発光層4のパターニングが完成する。最後に、陰極としてインジウムを蒸着法により形成する。

陽極、及び、陰極に直流電圧を印加することで、発光層から、ローダミンBによるオレンジ色の発

〔作用〕

フォトリソプロセスによるパターン形成の方法として通常は、第2図に示したように、(a) 発光層形成、(b) フォトリソレジスト塗布、(c) 露光、(d) フォトリソレジスト現像、(e) エッチング、(f) フォトリソレジスト剥離の工程が必要である。しかし、有機薄膜EL素子は $0.1\mu\text{m}$ 程度の非常に薄い薄膜を積層した構造であるため、(e) エッチング、(f) フォトリソレジスト剥離の工程で、有機薄膜が劣化し、EL輝度が低下してしまう。

本発明では、発光層として感光性の化合物を用いることで、第2図の(g) 発光層形成、(h) 露光、(i) 発光層現像のみで発光層のパターニングができる。溶剤、あるいは、エッチング液との接触回数が少ないので有機薄膜の劣化も小さくなる。また、発光層は、三次元的に橋かけ硬化したアモルファス構造であるため、熱的、化学的に安定でEL素子の経時変化も小さくなる。発光波長は、感光性化合物に化学的に結合、又は、物理的に混合した蛍光性化合物によつて変えることが

光が得られる。

第二の実施例を第3図に示す。ポリビニルアルコール、テトラゾニウム塩にローダミンBを混合したオレンジ色発光層4aを形成し、ストライプ状にパターニングした後、同様の方法でポリビニルアルコール、テトラゾニウム塩に7-ヒドロキシクマリンを混合した緑色発光層4bを形成し、4aと平行にストライプ状にパターニングした。この素子では、オレンジと緑の二色表示が可能である。

本発明の薄膜EL素子を用いたELディスプレイは、駆動電圧が低いので回路の小型化、低コスト化ができる。また、このELディスプレイをOA機器、計測機器などの表示部に使用すると、マルチカラー表示により情報量の大きな表示ができる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、有機薄膜を劣化させることなく、発光層をパターニングできるので、有機薄膜EL素子のマルチカラー化を実現することができ

る。

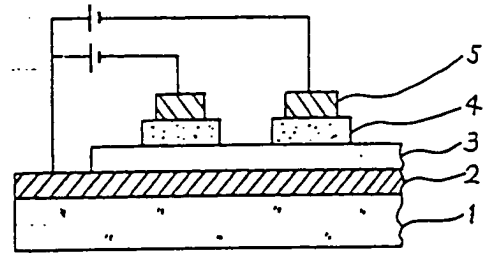
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例の薄膜EL素子の断面図、第2図は従来法及び本発明による発光層パターンニングの工程図、第3図は、本発明の他の実施例の薄膜EL素子の平面図である。

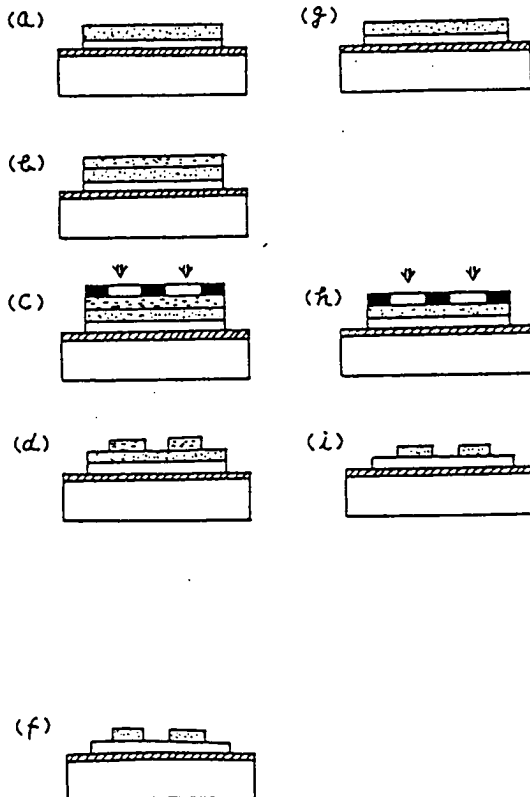
1…ガラス基板、2…陽極、3…正孔注入層、4…発光層、4a…オレンジ色発光層、4b…緑色発光層、5…陰極、6…フォトリジスト、7…フォトマスク。

代理人 井理士 小川勝男

第1図

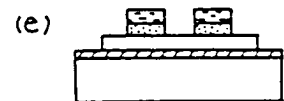


第2図

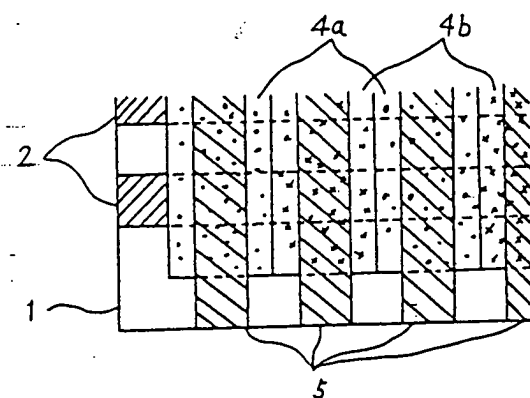


図面の浄化(内容に変更なし)

第2図



第 3 図



第1頁の続き

⑦発 明 者

華 園

雅 信

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内

手続補正書(方式)

平成21年11月17日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿

事件の表示

平成21年 特許願第 242054 号

発明の名称

薄膜EL素子

補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒 510 株式会社 日立製作所

代理人

〒 100 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所内 電話 東京212-1111(大代表)

氏 名 (6850) 弁護士 小 川 勝



補正命令の日付 平成21年11月16日

補正の対象

図面(第2図(e))

補正の内容

願書に最初に添付した図面の淨書
(内容に変更なし)



方式(簡書)

(19) The Patent Office in Japan

(12) Public Patent Report (A)

(11) Patent application number
HEI 3 - 105894

(43) Open date
May 2, 1991

(51) Int.Cl. ⁵	ID symbol	Reference number for the patent office use
H 05 B 33/14		6649-3K

Request for examination: Examination not requested Number of claims: 4
(Total: 5 pages)

(54) Name of Invention: Thin film EL element

(21) Application number
TOKUGAN HEI 1-242054

(22) Application date
September 20, 1989

(72) Inventor: Yoshio Abe	c/o Hitachi Research Center, K.K. Hitachi
Seisakusho,	4026-banch, Kuji-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken

(72) Inventor: Kenichi Onizawa	c/o Hitachi Research Center, K.K. Hitachi
Seisakusho,	4026-banch, Kuji-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken

(72) Inventor: Takahiro Nakayama	c/o Hitachi Research Center, K.K. Hitachi
Seisakusho,	4026-banch, Kuji-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken

(72) Inventor: Kenichi Hashimoto	c/o Hitachi Research Center, K.K. Hitachi
Seisakusho,	4026-banch, Kuji-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken

(71) Applicant: K.K. Hitachi Seisakusho	6-banchi, 4-chome, Kanda Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo
---	--

(74) Attorney: Patent attorney	Masao Ogawa, and two others.
--------------------------------	------------------------------

To be continued to the last page

Details

1. Name of invention

Thin film EL element

2. Range of the patent claim

1. Concerning the thin film EL element, which shall have an organic emission layer between the two electrodes with at least one being transparent, it is the thin film EL element, which shall be characterized by the abovementioned organic emission layer having photosensitivity.
2. It is the thin film EL element, which is mentioned in Claim 1, which shall be characterized by the abovementioned organic emission layer being the cross linking (bridging) hardened amorphous film.
3. It is the thin EL element, which is mentioned in Claim 1 or claim 2, which shall be characterized by being able to make multi color display of at least 2 colors, and the emission layers of different emitting wavelengths being arranged at the different positions on the surface of the substrate.
4. It is the EL display, which the thin film EL element, which is mentioned in Claim 1, claim 2 or claim 3, is used, and it is the equipment, which the abovementioned EL display is used for the display part.

3. Detailed explanation of the invention

[Utility field of the industry]

This invention is concerning the thin film EL element, especially concerning the structure and the emission layer material of the organic thin film EL element, which is ideal for the low drive voltage and multi colorization.

[Existing technique]

The existing thin EL element shall be structured by the double insulation structure, which the emission layer, that either Mn or the rare earth element for the main emitting material within the ZnS main material is added to, is sandwiched by the insulation layers, and high luminance and long life have been obtained from the material, however, there was a problem in that the drive voltage is approximately 200 V, which was quite high.

[written in Nikkei Electronics 1981, 11, 9, No.277, P.86 (1981)]

TOKUKAISHO 57-51781 patent report and Applied Physics Letter 51, P.913 (1987) are mentioning about the organic thin film EL element, which shall have the structure of the laminated layer of the phosphor organic thin film and the hole conductive organic thin film for the low drive voltage thin film EL element. The thin film EL element of this type shall emit when the electron, which is injected from the electrode, and the positive hole are re-combining, and the high luminance of more than 1000 cd / m² at the drive voltage of approximately 10 V is obtained. Also, it is reported in the Japanese Journal of

Applied Physics 27, P. L269 (1988) that by using anthracene, coronene and perylene for the emission layer material, each emitting color of blue, green and orange is obtained.

[Problems to be solved by this invention]

The abovementioned existing technique wasn't considering concerning the patterning of the emission layer, which is necessary for the multi colorization of the EL element, and therefore, only the single color display was possible. The purpose of this invention was to provide the patterning method of the emission layer and further to provide the multi color EL element.

[The method of how to solve the problem]

In order to accomplish the abovementioned purpose, the patterning was made directly by the photo process to the emission layer using the photosensitive compound for the emission layer material. Also, in order to make the multi color display, emission layers with different emitting color were formed at the different position on the same flat surface.

[Function]

Generally, as shown in Figure 2, (a) emission layer forming, (b) photo resist applying, (c) exposure, (d) photo resist developing, (e) etching and (f) photo resist exfoliation process is necessary for the creating method of the pattern by the photo process. However, because the organic thin film EL element shall have the structure of laminating very thin film of approximately $0.1\ \mu\text{m}$, the organic thin film will be deteriorating and the EL luminance will go down during the process of (e) etching and (f) photo resist exfoliation. In this invention, by using the photosensitive compound for the use of the emission layer, the patterning of the emission layer can be done only through the process of (g) emission layer forming, (h) exposure and (i) emission layer developing of Figure 2. Contacting numbers with the solvent or etching liquid is only few, and therefore, the deterioration of the organic thin film becomes small. Also, because the emission layer shall have the three-dimensional cross linking (bridging) hardened amorphous structure, heat-wise and chemically stable and the time aging of the EL element also becomes small. Emitting wavelength can be changed by the phosphor compound, which is either chemically bonded to the photosensitive compound or physically mixed.

[Example of implementation]

Herebelow, one implementation example of this invention shall be explained in Figure 1. As for the anode 2, ITO (Indium Tin Oxide) film was created on the glass substrate 1 by the sputtering method. Next, as for the positive hole injection layer 3, phthalocyanine was created at the thickness of approximately $0.1\ \mu\text{m}$ by the deposition technique. On top of this, the aqueous solution of the mixture of the rhodamine B, which is the phosphor compound, and polyvinyl alcohol and tetrazonium salt, which shall generate the cross linking (bridging) reaction by irradiating the ultraviolet, shall be applied by the spin coating method, and the photosensitive emission layer of the thickness of approximately $0.1\ \mu\text{m}$ shall be created. By irradiating ultraviolet through the negative mask, cross linking (bridging) shall occur by the reaction between polyvinyl alcohol and diazonium salt at the exposure part and it shall harden. The non-exposure part shall be removed by

flushing water, and then the patterning of the emission layer 4 shall be completed. Lastly, as for the cathode, indium shall be created by the deposition technique.

By applying AC voltage to the anode and the cathode, the orange color emitting from the emission layer by rhodamine B shall be obtained.

The second implementation example shall be shown in Figure 3. The orange color emission layer 4a, which the rhodamine B is mixed together with polyvinyl alcohol and tetrazonium salt, shall be created, and after performing the patterning to make it to the striped shape, the green emission layer 4b, which 7 – hydroxycoumarin is mixed together with polyvinyl alcohol and tetrazonium salt, shall be created by the same method, and the patterning was applied into the striped shape parallel to 4a. It is possible to make a 2 color display of orange and green using this element.

The drive voltage of the EL display, which the thin film EL element of this invention is used, is low, and therefore, the circuit can be smaller and the cost shall become lower. Also, when using this EL display for the display part of the OA (Office Automation) equipment and measurement device, the display with a large amount of information can be obtained by the multi color display.

[Effectiveness of the invention]

Due to the reason that concerning this invention, the patterning can be performed without deteriorating the organic thin film, multi colorization of the organic thin film EL element can be actualized.

4. Simple explanation of the figures

Figure 1 is a cross section figure of the thin film EL element of one implementation example of this invention, figure 2 is a process diagram of the emission layer patterning of the existing method and this invention, and figure 3 is a ground plan of the thin film EL element of another implementation example of this invention.

1. Glass substrate
2. The anode
3. Positive hole injection layer
4. Emission layer
- 4a. Orange color emitting layer
- 4b. Green color emitting layer
5. The cathode
6. Photo resist
7. Photo mask

Attorney: Patent attorney Masao Ogawa

Figure 1 (P.539)

Figure 2

Fair copy of the figure
(No amendment in the detail)

Figure 2

Figure 3 (P.540)

Continued from the first page:
(72) Inventor: Masanobu Hanazono

c/o Hitachi Research Center
K.K. Hitachi Seisakusho,
4026-banch, Kuji-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken

(P.541)
Revised procedures (Form)
January 17, 1990

To the chief of The Patent Office:
Mr. Fumiki Yoshida

Indication of the matter:
1989 Patent Application No. 242054

Name of the invention:
Thin film EL element

Person who shall make the revision:
Relationship to the matter: Patent applicant
Name: K.K. Hitachi Seisakusho

Attorney:

Address: c/o K.K. Hitachi Seisakusho

1-go, 5-ban, 1-chome, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100

Phone: 03-212-1111

Name: (6850) Patent Attorney Masao Ogawa

Date of the revised order: December 26, 1989

Subject to the revision:

Figure [The second figure (e)]

Detail of the revision:

Fair copy of the initially attached figure of the application

As seen from the attached paper

(No amendment in the detail)